

Rec'd PCT/PTO 11 FEB 2005

PCT/JP03/09983

06.08.03

10/524261

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月 1日
Date of Application:

出願番号 特願2002-288939
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-288939]

出願人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

REC'D 26 SEP 2003

WIPO

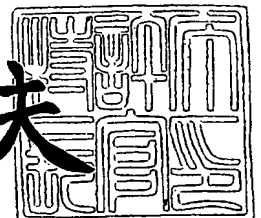
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-10757

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 大野 信吾

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 岩淵 芳典

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 椎野 修

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 吉川 雅人

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感型太陽電池用電極及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に酸化チタン薄膜を形成する工程を有する色素増感型太陽電池用電極の製造方法において、

該酸化チタン薄膜をTiメタルターゲットを用いた反応性スパッタにより形成することを特徴とする色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、酸素濃度の制御雰囲気における反応性スパッタにより、 TiO_x ($x < 2$) 薄膜を形成することを特徴とする色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

【請求項3】 請求項2において、プラズマエミッションコントロールにより酸素濃度を制御することを特徴とする色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

【請求項4】 請求項2において、プラズマインピーダンスコントロールにより酸素濃度を制御することを特徴とする色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項において、デュアルカソードを用い、並設された2個のカソードに交互に電圧をかけることにより反応性スパッタを行うことを特徴とする色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項において、基板が有機樹脂フィルムであることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極の製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の方法により製造された色素増感型太陽電池用電極。

【請求項8】 有機樹脂フィルム上に、Tiメタルターゲットを用いた反応性スパッタにより形成された酸化チタン薄膜を有することを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

【請求項9】 請求項7又は8において、酸化チタン薄膜が TiO_x ($x < 2$) 薄膜であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、色素増感型太陽電池用電極及びその製造方法に係り、詳しくは、色素増感型太陽電池の増感色素吸着用酸化チタン薄膜の形成方法の改良に関する。

【0002】**【従来の技術】**

増感色素を吸着させた酸化物半導体を電極に用いて太陽電池を構成することは既に知られている。このような色素増感型太陽電池は、カソード電極とアノード電極とを対向配置してセルを構成し、その内部に電解質を封入したものである。カソード電極は導電性ガラスからなり、アノード電極は導電性ガラス上に、色素が吸着された TiO_2 薄膜が設けられている。カソード電極とアノード電極とは、数十 μm ～数 mm の間隔をおいて、電解質を介して対向配置されており、アノード電極の TiO_2 薄膜に吸着されている色素が可視光によって励起され、発生した電子を TiO_2 微粒子に渡すことによって発電が行われる。

【0003】

従来、アノード電極は、 TiO_2 粒子を有機質バインダーを用いてペースト化し、これを透明導電薄膜が形成されたガラス基板上に塗布した後、高温で焼成してバインダーを除去し、得られた TiO_2 薄膜に、含浸法等により増感色素を吸着させることにより製造されている。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

TiO_2 薄膜を TiO_2 粒子のペーストの塗布、焼成で形成する従来のアノード電極の製造方法では、基板として耐熱性のあるガラスを用いる必要があり、電極の薄肉、軽量化、低コスト化に不利であった。また、 TiO_2 薄膜の下の透明導電薄膜は通常スパッタ法により形成されるが、 TiO_2 薄膜をペーストの塗布、焼成で形成する従来法では、透明導電薄膜の成膜工程と TiO_2 薄膜の成膜工法とを連続して行うことができず、成膜操作においても工業的に不利であった。

【0005】

本発明は上記従来の問題点を解決し、酸化チタン薄膜を反応性スパッタにより形成することにより、基板として有機樹脂フィルムを用いることを可能とし、こ

れにより薄肉、軽量化、低コスト化と生産効率の向上を図った色素増感型太陽電池用電極と、この色素増感型太陽電池用電極の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の色素増感型太陽電池用電極の製造方法は、基板上に酸化チタン薄膜を形成する工程を有する色素増感型太陽電池用電極の製造方法において、該酸化チタン薄膜をTiメタルターゲットを用いた反応性スパッタにより形成することを特徴とする。

【0007】

本発明では、酸化チタン薄膜を反応性スパッタにより形成するため、基板として、軽量で薄膜成形が可能で安価な有機樹脂フィルムを用いることができ、また、透明導電薄膜の成膜に連続して酸化チタン薄膜を成膜することができる。このため、電極の薄肉、軽量化、低コスト化と生産効率の向上を図ることができる。

【0008】

ところで、Tiメタルターゲットを用いる反応性スパッタは通常の場合では成膜速度が極めて遅く、生産性が悪い。

【0009】

本発明では、反応性スパッタ時に、 TiO_2 の生成には酸素がわずかに不足する雰囲気中で成膜することにより、酸素過剰でスパッタする場合に比べて、成膜速度を著しく速くすることができる。この酸素濃度は、プラズマエミッションやインピーダンスコントロールにより容易に制御することができる。

【0010】

更に、反応性スパッタに、デュアルカソードを用いることにより、より高速で、長時間安定した成膜を行うことができる。

【0011】

本発明の色素増感型太陽電池用電極は、このような本発明の方法により製造された、有機樹脂フィルム上にTiターゲットを用いた反応性スパッタにより形成された酸化チタン薄膜を有するものであり、薄肉、軽量で安価に提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0013】

図1は本発明の色素増感型太陽電池用電極の実施の形態を示す断面図である。

【0014】

図示の如く、本発明の色素増感型太陽電池用電極は、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム1等の基板の上に、透明導電薄膜2を介して色素吸着酸化チタン薄膜3を形成したものであり、この色素吸着酸化チタン薄膜3の酸化チタン薄膜はTiメタルターゲットを用いた反応性スパッタにより形成される。

【0015】

基板としては、従来と同様、ガラスを用いることも可能であるが、本発明の薄肉、軽量化、低コスト化の目的を達成するためには有機樹脂フィルムを用いることが好ましく、例えばポリエステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、アクリル、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン、トリアセテート（TAC）、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、金属イオン架橋エチレン-メタクリル酸共重合体、ポリウレタン、セロファン等のフィルムが挙げられるが、特に強度面でPET、PC、PMMA、TACフィルム、とりわけPET、TACフィルムが好ましい。

【0016】

このような有機樹脂フィルムの厚さは、通常の場合50～300 μ m程度とされる。この有機樹脂フィルムの厚さが25 μ m未満では、色素増感型太陽電池用電極としての十分な耐久性を得ることができず、1000 μ mを超えると得られる電極の厚肉化を招き、好ましくない。

【0017】

PETフィルム1等の有機樹脂フィルム上に形成される透明導電薄膜2としては、ITO（インジウム・スズ酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、

A T O (アルミナドーブ・スズ酸化物)、又はA Z O (アンチモンドープ・亜鉛酸化物)等の透明導電薄膜が挙げられ、この透明導電薄膜2の膜厚は通常20～2000nm程度である。この透明導電薄膜2は、通常スパッタ法により成膜される。

【0018】

従って、本発明では、この透明導電薄膜2の成膜と、透明導電薄膜2上の酸化チタン薄膜の成膜とを同一のスパッタ装置内で連続して行うことができる。

【0019】

この透明導電薄膜2上に酸化チタン薄膜を成膜するに際し、本発明ではT i メタルターゲットを用いた反応性スパッタを行う。この反応性スパッタは、雰囲気中の酸素濃度を制御して、T i O₂薄膜の成膜条件よりも若干酸素が不足するような条件で行うことにより、酸化チタン薄膜を高速成膜することができ、好ましい。

【0020】

この雰囲気中の酸素濃度は、チャンバー内の全圧、排気速度等の他のスパッタ条件によっても異なり、一概に特定することは困難であるが、形成される酸化チタン薄膜がT i O_x ($x < 2$)、特に、T i O_x ($x \leq 1.98$)で表されるようなT i の低級酸化物を含む薄膜であると、T i O₂薄膜を成膜する場合に比べて、5～6倍の高速成膜を行うことができ、好ましい。

【0021】

なお、T i O_xのxが過度に少ないと、T i O₂の半導体特性が損なわれることから、T i O_x ($1.7 \leq x$)であることが好ましい。

【0022】

このような、酸素不足の雰囲気制御は、プラズマエミッションコントロール又はプラズマインピーダンスコントロールにより容易に実施することができる。

【0023】

また、酸化チタン薄膜の成膜に当たっては、特に、デュアルカソードを用い、並設された2個のカソードに各々T i メタルターゲットをセットし、交互に電圧をかけることにより反応性スパッタを行うことが好ましく、これによりより一層

の高速成膜を行うことができる。

【0024】

この反応性スパッタ条件としては特に制限はないが、次のような条件とすることが好ましい。

圧力：0.2～5 Pa

雰囲気：Ar+O₂，O₂流量比3～50%

【0025】

また、デュアルカソードを用いる場合、交互電圧印加周波数は10～100 kHz程度であることが好ましい。

【0026】

このようにして成膜される酸化チタン薄膜の膜厚は通常0.5～10 μm程度である。この範囲よりも膜厚が薄いと吸着させる増感色素量が少なくなり、光の吸収による発電効果が悪くなる。膜厚がこの範囲よりも厚いと酸化チタン薄膜の電気抵抗が大きくなり、電極としての性能が劣るものとなる。

【0027】

このようにして成膜された酸化チタン薄膜に吸着させる増感色素とは、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収をもつ色素であれば良く、特に制限はなく、金属錯体や有機色素を用いることができる。金属錯体としては銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィル又はその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミウム、鉄及び亜鉛の錯体（例えばシスージシアネートービス（2，2'－ビピリジル－4，4'－ジカルボキシレート（ルテニウム（II））が挙げられる。有機色素としてはメタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、キサントゲン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。

【0028】

これらの増感色素は、例えばこの増感色素を含む液中に酸化チタン薄膜を形成した基板を浸漬するなどの方法により、酸化チタン薄膜に吸着させることができる。

【0029】

このような本発明の色素増感型太陽電池用電極は、基板として有機樹脂フィルムを用いることが可能であることから、電極の薄肉、軽量、低コスト化が可能で、この電極を用いて製造される色素増感型太陽電池の薄肉、軽量、低コスト化を図ることができる。

【0030】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0031】

実施例1～3

基板として、厚さ $188\mu\text{m}$ のPETフィルムを用い、このPETフィルムの片面に薄膜 500nm のITO透明導電膜をスパッタリング法により形成し、次いでTiメタルターゲットを用いた反応性スパッタにより、下記条件で膜厚 $3\mu\text{m}$ の酸化チタン薄膜を成膜した。反応性スパッタはマグネトロンDCスパッタ装置のシングルカソードにTiメタルターゲットをセットして行った。

【0032】

[反応性スパッタ条件]

圧力： 0.5Pa

電力： 2kw

【0033】

この反応性スパッタ時には、プラズマエミッションコントロール又はプラズマインピーダンスコントロールにより、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 雰囲気中の O_2 流量比を表1に示す値に制御した。形成された酸化チタン薄膜の酸化度は表1に示す通りであった。

【0034】

このときの成膜速度（単位時間当りに成膜された膜厚）を調べ、結果を表1に示した。

【0035】

実施例4～6

実施例1～3において、マグネトロンDCスパッタ装置のデュアルカソードに

2つのTiメタルターゲットをセットし、下記の条件で反応性スパッタを行ったこと以外は同様にして酸化チタン薄膜を形成し、形成された酸化チタン薄膜の酸化度と成膜速度を調べ、結果を表1に示した。

【0036】

[反応性スパッタ条件]

圧力: 0.5 Pa

電力: 10 kW

デュアルカソードの電力印加周期: 50 kHz

【0037】

【表1】

実施例	カソードの種類	雰囲気中の O ₂ 流量比 (%)	酸化チタン 薄膜の 酸化数	成膜速度 (mm/min)
1	シングル	30	TiO ₂	20
2	シングル	10	TiO _{1.9}	60
3	シングル	5	TiO _{1.8}	150
4	デュアル	30	TiO ₂	80
5	デュアル	15	TiO _{1.9}	250
6	デュアル	8	TiO _{1.8}	600

【0038】

表1より酸素がわずかに不足する反応性スパッタ、好ましくはデュアルカソードを用いた反応性スパッタであれば、高速成膜が可能であることがわかる。

【0039】

なお、実施例1～6で酸化チタン薄膜を形成したPETフィルムを、N3色素のアセトニトリ溶液に浸漬することにより増感色素としてのN3色素を吸着させて電極を製造し、この電極を用いて常法に従って色素増感型太陽電池を組み立てたところ、従来品と同等の発電効率を得ることができることが確認された。

【0040】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、色素増感型太陽電池用電極の酸化チタン薄膜を反応性スパッタにより形成することにより、基板として有機樹脂フィルムを用いることが可能となり、これにより色素増感型太陽電池用電極の薄肉、軽量化、低コスト化と生産効率の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

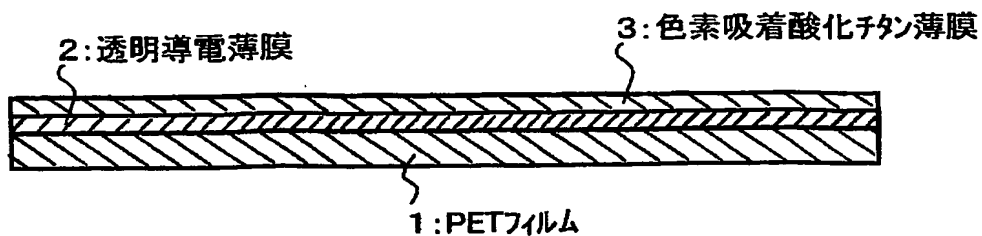
本発明の色素増感型太陽電池用電極の実施の形態を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 PETフィルム
- 2 透明導電薄膜
- 3 色素吸着酸化チタン薄膜

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色素増感型太陽電池用電極の基板として有機樹脂フィルムを用いることを可能とし、これにより色素増感型太陽電池用電極の薄肉、軽量化、低コスト化と生産効率の向上を図る。

【解決手段】 基板上の酸化チタン薄膜をTiメタルターゲットを用いた反応性スパッタにより形成する。酸素濃度の制御雰囲気における反応性スパッタで、 TiO_x ($x < 2$) 薄膜を形成することにより、高速成膜が可能である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-288939
受付番号	50201477746
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年10月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月 1日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 8 8 9 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン